PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/04634

A01N 43/88, 25/26

A1 (43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

4. Februar 1999 (04.02.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/04095

(22) Internationales Anmeldedatum:

2. Juli 1998 (02.07.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 31 528.3

23. Juli 1997 (23.07.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen

(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHROEDER, Manfred [DE/DE]; Birkenweg 23, D-67434 Neustadt (DE). KOBER, Reiner [DE/DE]; Im Schlittweg 20, D-67136 Fussgönheim (DE). STADLER, Reinhold [DE/DE]; Gartenstrasse 18, D-67489 Kirrweiler (DE). TIDOW, Jörn [DE/DE]; Bahnhofanlage 12, D-68723 Schwetzingen (DE). SENDHOFF, Norbert [DE/DE]; Birkenweg 6, D-67269 Grünstadt (DE). PROBECK, Erich [DE/DE]; Burgunderstrasse 18, D-67278 Bockenheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DB).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, IP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

- (54) Title: PLANT PROTECTION PRODUCTS IN THE FORM OF A GRANULATE WITH CONTROLLED RELEASE OF THE ACTIVE AGENT
- (54) Bezeichnung: PFLANZENSCHUTZMITTEL-GRANULAT MIT KONTROLLIERTER WIRKSTOFFFREISETZUNG
- (57) Abstract

The invention relates to plant protection products in the form of a granulate with a base consisting of the active agent tetrahydro-3,5-dimethyl-1,3,5-thadiazine-2-thione, containing an outer shell representing a proportion by weight of between 0.1 and 50 wt. % in relation to the granulate and consisting of at least 50 wt. % sulphur or sulphurous compounds.

(57) Zusammenfassung

Pfanzenschutzmittelgranulate auf der Basis des Wirkstoffs Tetrahydro-3,5-dimethyl-1,3,5-thadiazin-2-thion, enthaltend eine äußere Hülle mit einem Gewichtsanteil von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Granulat, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen besteht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ı								
l	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
l		America	PI	Finnland	LT	Litanen	SK	Slowakei
ı	AM		PR	Prankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
l	AT	Österreich	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
l	AU	Australien		Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
l	ΑZ	Aserbaidschan	GB	•	MD	Republik Moldan	TG	Togo
ļ	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
١	BB	Barbados	GH	Ghana	MK	Die chemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
ļ	BR	Belgien	GN	Guinea	MIL	Republik Mazedonien	TR	Türkei
I	BF	Burkina Paso	GR	Griechenland		•	TT	Trinidad und Tobago
١	BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	UA	Ukraine
١	BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei		
l	BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanico	UG	Uganda
Ì	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
ı	CA	Kanada	rr	Italien	MX	Mexiko		Amerika
l	CT/	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NB	Niger	UZ	Usbekistan
۱	CG	Kongo	KB	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
l	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
l	CI.	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
١	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
ı	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
ı	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
ł			ıc	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
1	cz	Tschechische Republik	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
1	DB	Deutschland	_	Sri Lanka	SE	Schweden		
1	DK	Dänemark	LK		SG	Singapur		
	RR	Estland	LR	Liberia	30	oment		

Pflanzenschutzmittel-Granulat mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Pflanzenschutzmittel-Granulat auf der Basis des Wirkstoffs Tetrahydro-3,5-dimethyl-1,3,5-thiadiazin-2-thion.

Die US-A 2,838,389 beschreibt die Verwendung von Tetrahy10 dro-3,5-dimethyl-1,3,5-thiadiazin-2-thion nach der Formel (I) mit
der Kurzbezeichnung Dazomet als Mittel zur Bodenentseuchung in
der Landwirtschaft und Gärtnerei.

15

$$\begin{array}{c|c}
S & S \\
 & S \\
 & CH_3
\end{array}$$

20

Für den Anwender, der mit mechanischen Methoden den Wirkstoff Dazomet in den Boden einarbeitet, ist es zunächst grundsätzlich vorteilhaft, staubfreie Granulate verwenden zu können.

25

Ein Verfahren zur Herstellung solcher weitgehend staubfreien Granulate wird in der EP A 618 912 beschrieben. Durch Zugabe von Alkylendiaminen der allgemeinen Formel R¹NH-A-NHR (III) (R und R¹ bedeuten unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl und A 30 steht für eine 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen oder 1,4-Butylen-Brücke) während der Herstellung von Dazomet wird die Kristallisation bzw. Granulatbildung gesteuert und es werden dadurch weitgehend staubfreie Dazomet-Granulate mit für den Anwender vorteilhaften Eigenschaften erhalten. Entsprechende Produkte sind unter dem Handelsnamen Basamid von BASF Aktiengesellschaft kommerziell erhältlich.

In Forest Prod. J. 43(2): 41-44 (1993), Acta Horticulture 382 (1995) S. 110 ff und Food and Fiber Science, 27(2) 1995, pp. 183-197 und dort genannten weiteren Literaturstellen wird die 40 Verwendung von Dazomet-Granulaten und die Wirkungsweise des Freisetzungsprodukts Methyl-iso-thiocyanat

 $CH_3-N=C=S$ (II)

2

(MITC), welches als eigentliches biologisch wirksames Agens fungiert, beschrieben. Dazomet selbst kann demzufolge nur als sogenannte Prodrug-Vorstufe angesehen werden.

- 5 Über die Art und Aktivierung der MITC-Freisetzung im Boden aus Dazomet ist noch vergleichsweise wenig bekannt. Aus der Literatur kann man aber entnehmen, dass hier der Boden-pH, Übergangsmetalle oder z.B. die Bodenfeuchte und Bodentemperatur eine Rolle spielen. Dies wird durch eigene Untersuchungen bestätigt.
- Die nach o.g. EP 0 618 912 hergestellten Dazomet-Granulate sind zwar weitgehend staubfrei, haben aber auf die Freisetzung von MITC nur einen sehr begrenzten Einfluß und können daher ein Anwendungsproblem nicht zur vollen Zufriedenheit lösen die Steuerung der Wirkstoffreisetzung, insbesondere die Verzögerung derselben.

So hat sich beim Einsatz von entsprechendem Dazomet-Granulat gezeigt, daß bei hohen Bodentemperaturen über 30°C und ausreichen20 der Bodenfeuchte die Freisetzung von MITC sehr schnell erfolgt und dann beim Einarbeiten der Granulate in den Boden, insbesondere bei der Gewächshausanwendung, MITC bei nicht sachgemäßer Lüftung und Anwendung zu temporären Schleimhaut und Augenreizungen führen kann.

Es wäre daher für die Anwendung wünschenswert, die Freisetzung von MITC ausreichend zu retardieren, um dem mit der Ausbringung beauftragten Personen ausreichend Zeit zu geben, vor der Wirkstoffreisetzung das Gewächshaus verlassen zu können.

30 Ein Alternativprodukt zur Bodenentseuchung, gasförmiges Methylbromid, hat Nachteile hinsichtlich seiner bekannten Ozonschädigung.

- 35 Metam-Fluid bzw. Metam-Natrium sind aufgrund ihrer sehr schnellen und hohen Gasentwicklungstendenz im Gewächshaus nur bedingt einsatzfähig oder wie z.B. in Kalifornien schon nicht mehr zugelassen.
- 40 Das "Montreal Protocol on Substances that deplete the Ozone Layer" in Part IV: Assessment of the Economic Viability of Methyl Bromide Alternatives, April 1997 Report Vol. II nennt auf Seite 260 die Verwendung von Dazomet als potentielle Alternative für Methylbromid, weist aber auf Probleme in der Anwendung durch un-45 geschulte Anwender hin.

3

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Pflanzenschutzmittel-Granulate auf der Basis des Wirkstoffs Tetrahydro-3,5-dimethyl-1,3,5-thiadiazin-2-thion zur Verfügung zu stellen, in denen die Freisetzung des aktiven Wirkstoffs verzögert und/oder 5 kontrolliert erfolgt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Pflanzenschutzmittelgranulate auf der Basis des Wirkstoffs Tetrahydro-3,5-dimethyl-1,3,5-thiadiazin-2-thion, wobei diese Granulate eine äußere 10 Hülle enthalten, die 0,1 bis 50 Gew.% des Gesamtgewicht des Granulats ausmacht und die zu mindestens 50 Gew.% aus schwefelhaltigen Verbindungen oder Schwefel besteht.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind den Unteransprü-15 chen und der nachfolgenden Beschreibung zu entnehmen.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Nematoden, im Boden lebenden Insekten, keimenden Pflanzen, Bodenbakterien und Bodenpilzen wobei man den Erdboden mit einer wirk-20 samen Menge von 1 bis 1000 kg/ha Bodenfläche des erfindungsgemä-Ben Granulats behandelt.

Bevorzugt werden im Rahmen der Erfindung Dazomet-Granulate wie sie nach dem in der EP 618 912 beschriebenen Verfahren erhalten 25 werden, d.h. Produkte, bei deren Herstellung 0,1 bis 10 Mol% Diaminoalkylenverbindungen R¹NH-A-NHR (R, R¹ und A haben die eingangs genannte Bedeutung) zugesetzt werden. Wegen näherer Details zur Herstellung sei hier auf die EP 618 912 verwiesen.

30 Vorzugsweise macht die äußere Hülle 1 bis 35 und insbesondere 2 bis 25 Gew.% des Granulats aus.

Die Hülle besteht vorzugsweise zu 55 bis 100, besonders bevorzugt 75 bis 100 Gew.% aus schwefelhaltigen Verbindungen bzw. elementa35 rem Schwefel.

Besonders bevorzugtes Hüllmaterial ist elementarer Schwefel, insbesondere solche Produkte, die in Form wäßriger Dispersionen eingesetzt werden können.

So wurde überraschend gefunden, daß wäßrige Schwefel-Dispersionen, z.B. wäßrige Redispersionskonzentrate des Handelsprodukte Kumulus® DF, als Hüllbestandteile besonders geeignet sind.

40

45 Von Vorteil ist bei der Verwendung solcher Hüllmaterialien, daß diese im Wirbelschichtverfahren auf die Dazomet-Granulate aufgebracht werden können, ohne dass Nachteile im Verarbeitungsprozeß

4

wie Agglomeratbildungen, Grobkornbildungen oder Nachteile beim Abriebverhalten gefunden wurden.

Bevorzugt werden solche Schwefel-Dispersionen nach einem der fol-5 genden Verfahren hergestellt:

Verfahren A:

Schwefel-Suspensionskonzentrate über wäßrige Vermahlungstechniken 10 aus elementarem Schwefel mit geeigneten Hilfsmitteln

Elementarer Schwefel, z. B. Schwefelpulver, wird zweckmäßig unter Zugabe von Netz- und Dispergiermitteln sowie gegebenenfalls unter Zugabe eines Bindemittels, in Wasser suspendiert. Die noch grobteilige Schwefelsuspension wird dann vorzugsweise in Kugelmühlen oder Rührwerkskugelmühlen mit Mahlkörpern, beispielsweise Glasmahlkörpern oder anderen mineralischen oder metallischen Mahlkörpern mit einer Größe (mittlerer Durchmesser) von im allgemeinen 0.1 - 30 mm, vorzugsweise 0.6 - 2 mm zerkleinert, bis die mittlere Partikelgröße vorzugsweise kleiner als 10 μm ist.

Verfahren B:

Schwefel-Suspensionskonzenztrate über in Wasser redispergierte 25 Schwefel-Schmelzsprühgranulate

Schwefel-Schmelzsprühgranulate werden erhalten, indem man elementaren Schwefel, z.B. Schwefelpulver, durch Erhitzen auf Temperaturen von mehr als 120°C zum Schmelzen bringt und die erhaltenen 30 Schmelze, gegebenenfalls nach Zugabe von Netzmitteln und Dispergiermitteln in einer geeigneten Sprühvorrichtung, z.B. in einem Sprühturm, unter Ausbildung des Schwefel-Sprühgranulats in der Regel unter Abkühlung versprüht.

35 Als Netz- und Dispergiermittel für beide Verfahren kommen z. B. die folgenden Hilfsmittel aus folgenden Stoffklassen in Betracht:

Fettsäure-Polyoxyethylenester wie Laurylalkohol-Polyoxyethylenetheracetat,

- 40 Alkyl-Polyoxyethylen- oder -Polyoxypropylenether z.B. von iso-Tridecyl-alkohol und Fettalkohol-Polyoxyethylenether, Alkylarylalkohol-Polyoxyethylenether wie Octylphenol-Polyoxyethylenether oder Tributylphenol-Polyoxyethylenether, ethoxyliertes iso-Octyl-, Octyl- oder Nonylphenol oder Rizinusöl,
- 45 Sorbitester, Arylsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuren, Alkylschwefelsäuren oder deren Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumsalze, insbesondere Salze

5

von Arylsulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutylnaphthalinsulfonsäuren, Alkylsulfonsäuren, Alkylarylsulfonsäuren, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholschwefelsäuren, Fettsäuren, sulfatierte Hexa-, Hepta- und Octa-decanole und Fett-

5 alkoholglykolether,

Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd,

Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd und

10 Eiweißhydrolysate.

30

Daneben sind noch besonders geeignet Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

15 Beispielhaft seien hier erwähnt:

Benzolsulfonsäure und deren C_{10} - C_{16} -Alkylderivate sowie deren Natrium-, Kalium- Calcium- und Magnesiumsalze, Diisobutyl-, Diisopropyl und Dimethylnaphthalinsulfonsäure und deren entsprechende

- 20 Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumsalze, bevorzugt die Natriumsalze, Ammonium- und Natriumsalze des Monoethers von ethoxyliertem Dodecanol mit Schwefelsäure, Monoether von ethoxyliertem Dodecylalkohol mit Schwefelsäure, verschiedene Salze von Dodecylsulfat (Na, K, Ca, Mg), Salze der Dodecylbenzolsulfonsäure
- 25 mit Na, K, Ca, Triethanolamin oder Triethylamin, Ammonium- oder Natriumsalze von Kondensaten aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, Kondensate aus Phenolsulfonsäure, Harnstoff und Formaldehyd und deren Salze, Xyloylsulfonsäure und deren Salze sowie Natriumsalze von C_{12} - C_{16} 2-Alkensulfonsäuren

Die erfindungsgemäßen Granulate werden vorzugsweise in einer Wirbelschichtanlage hergestellt. Dazu werden zunächst die Dazomet-Granulate fluidisiert und gleichzeitig eine in der Regel wäßrige Schwefeldispersion (für den Fall der Verwendung solcher Disper-

35 sionen als Hüllmaterialien) ggf. zusammen mit weiteren Hilfsmitteln, wie Polymeren, Netz- oder Dispergiermitteln, Emulgatoren oder Bindemitteln auf die Wirkstoff-Granulate aufgesprüht.

Als Hilfsmittel und Hüllmaterialien, die in Mischungen gemeinsam 40 oder getrennt mit Schwefel-Dispersionen auf die Dazomet-Granulate aufgesprüht werden kommen insbesondere folgende Bindemittel in Betracht:

Cellulose-Derivate wie Celluloseester, Celluloseether, Carboxy-methyl-cellulose, Hydroxypropylmethylcellulose, wasserlösliche

45 Gummen wie Gummi arabicum, Gummi tragacantha, Alginate, Gelatine, modifizierte Stärken wie Na-Carboxymethyl-stärke, als Hilfsmittel aus natürlichen Quellen bzw. ferner Cellulose, Celluloseacetate,

6

Cellulosecarboxymethylether und dessen Na-Salz, Cellulose-2-hydroxypropyl- bzw. Cellulose-2-hydroxyethyleether, Celluloseethylether, regenerierte Cellulose, um nur einige zu nennen.

5 Die Hülle der erfindungsgemäßen Granulate besteht zu mindestens 50, vorzugsweise 55 bis 100 Gew.% aus Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen. Zur Steuerung der Eigenschaften der Hülle, insbesondere der Kontrolle der MITC-Freisetzung können neben Schwefel bzw.schwefelhaltigen Verbindungen z.B. polymere Hüll10 stoffe in einer Menge von bis zu 45, vorzugsweise bis zu 40 Gew.%, bezogen auf die Hülle, mitverwendet werden.

Bevorzugt werden wäßrige Wachsdispersionen eingesetzt, enthaltend, bezogen auf die wäßrige Wachsdispersion, 5 bis 40 Gew.-%

15 eines Ethylencopolymerisatwachses, bestehend aus 10 bis 25 Gew.-%
einer a-olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3
bis 8 C-Atomen und 90 bis 75 Gew.-% Ethylen mit einem MFI-Wert,
gemessen bei 190 °C und 2,16 kp Belastung, von 1 bis 600, bevorzugt 5 bis 500, insbesondere 15 bis 300 oder einem MFI-Wert, ge20 messen bei 160 °C und 325 p, von 1 bis 600, 0.1 bis 5 Gew.-% Alkalihydroxid, Ammoniak, ein Alkanolamin oder ein Dialkanolamin und
ihre Mischungen und als Rest Wasser zu 100 %.

Die für Wachsdispersionen besonders geeigneten Copolymerisate des 25 Ethylens enthalten 10 bis 25, bevorzugt 15 bis 24 Gew.-% a-olefinisch ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen, von denen beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure genannt seien. Davon sind Methacrylsäure und insbesondere Acrylsäure und ihre Mischungen bevorzugt.

Die Ethylen-Copolymerisatwachse sind charakterisiert durch ihren MFI (Melt Flow Index) oder Schmelzindex. Der MFI gibt die Menge der Polymerisatschmelze in Gramm an, die bei einer bestimmten 35 Temperatur durch eine Düse von bestimmten Abmessungen bei einem bestimmten Kraftaufwand (Belastung) gedrückt werden kann. Die Bestimmung der Schmelzindices (MFI-Einheiten) erfolgt nach folgenden Normvorschriften, ASTM D 1238-65 T, ISO R 1133-1696 (E) oder DIN 53 735 (1970).

Weiterhin enthalten die Wachsdispersionen bevorzugt Basen, und zwar in der Regel 0.1 - 5, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% Alkalihydroxid, bevorzugt Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid, Ammoniak, ein Mono-, Di- oder Trialkanolamin mit jeweils 2 bis 18 C-Atomen im 45 Hydroxyalkylrest, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, oder Mischungen der genannten Alkanolamine oder ein Dialkyl-monoalkanolamin mit jeweils 2 bis 8 C-Atomen im Alkyl- und Hydroxyalkylrest oder ihre 7

Mischungen. Als Amine seien beispielsweise genannt Diethanolamin, Triethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol-(1) oder Dimethylethanolamin. Vorzugsweise wird Ammoniak verwendet.

- 5 Durch den Baseanteil in den Wachsdispersionen liegen die Carbonsäuregruppen in den Copolymerisatwachsen zumindest teilweise in der Salzform vor. Vorzugsweise sind diese Gruppen zu 50 bis 90 und vor allem bis zu 60 bis 85 % neutralisiert.
- 10 Besonders bevorzugt ist eine Wachsdispersion, welche 5 bis 40 Gew.-% eines Ethylen-Copolymerisatwachses, 0.1 bis 5 Gew.-% Ammoniak und 55 bis 94.9 Gew.-% Wasser enthält bzw. aus diesen Komponenten besteht, wobei das Ethylen-Copolymerisatwachs aus 75 bis 90 Gew.-% Ethyleneinheiten und zu 10 bis 25 Gew.-% aus Ein-
- 15 heiten einer a-olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäure mit 3 bis 8 C-Atomen aufgebaut ist.

Beispielhaft seien als geeignete polymere Hüllmaterialen noch die folgenden genannt:

20

Copolymere aus Butylacrylat, 2-Hydroxyethyl methacrylate, Methacrylicsaure und Styrol,

Copolymere aus Butylacrylat, 2-Hydroxyethyl methacrylate, Methyl-methacrylat und Styrol,

- 25 Copolymere aus Butylacrylat, Butylmethacrylat, Methacrylsäure und Styrol,
 - Copolymere aus Butylacrylat, Hydroxyethylacrylate und Methylmethacrylat,
 - Copolymere aus Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat and Styrol,
- 30 Copolymere aus Butylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat und Styrol,
 Copolymere aus n-Butylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Methylmethacrylat und Styrol,
 Ethylen-Vinylacetat-Copolymere,
- 35 Na- und NH₄-Salze von Ethylen-Acrylsäure-Copolymerisaten,
 Copolymerisate aus Methylmethacrylat und Acrylsäure, Butylacrylat, Butylmethacrylat oder deren Mischungen,
 Polyvinylacetat, Polyvinylether, Polyacrylamide, Polyamide, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon-Vinylace-
- 40 tat-Copolymere, Copolymerisate des Vinylacetats mit Methylacrylat, Methylmethacrylat, Butylacrylat und Acrylsäure oder deren Mischungen, Copolymerisate von Vinylpyrrolidonen mit langkettigen 1-Alkenen sowie Copolymerisate aus Crotonsäure, Vinylacetat und Vinylpropionat.

۶

Die Hüllschicht kann auch Substanzen zur Steuerung der Freisetzung der Wirkstoffe enthalten. Dies sind z. B. wasserlösliche Substanzen wie Polyethylenglykole, Polyvinylpyrrolidon und Copolymerisate aus Polyvinylpyrrolidon und Polyvinylacetat. Deren 5 Menge beträgt beispielsweise 0.1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0.1 bis 3 Gew.-% bezogen auf die Hüllsubstanz.

Die vorstehend beschriebenen Hüllpolymere sind allgemein bekannt oder nach bekannten Methoden erhältlich (vgl. z. B. DE-A 34 20 10 168; EP-A 201 702; US-A 206 279).

Das Aufbringen solcher Hüllschichten erfolgt zweckmäßig durch Aufsprühen von Lösungen, Dispersionen oder Dispersion der genannten Hüllsubstanzen zusammen mit dem Schwefel oder der schwefel-15 haltigen Verbindung in organischen Lösungsmitteln oder Wasser.

Vorzugsweise verwendet man eine wäßrige Suspension oder eine Emulsion des Hüllstoffs, welche insbesondere einen Gehalt an Polymersubstanz von 0.1 bis 50 und vor allem von 1 bis 35 Gew.-% 20 aufweisen. Dabei können noch weitere Hilfsstoffe zur Optimierung der Verarbeitbarkeit zugesetzt sein, z. B. oberflächenaktive Substanzen, Feststoffe wie Talkum und/oder Magnesiumstearat.

Die vorstehend beschriebenen Wachs-Dispersionen können auch ge-25 meinsam mit Schwefel-dispersionen und/oder anderen Hilfsmitteln auf die Dazomet Granulate im Wirbelschichtverfahren aufgesprüht werden.

Bei den erfindungsgemäß mit einer äußeren Hülle versehenen Granu30 laten beginnt die Freisetzung von MITC im Vergleich zu den handelsüblichen Produkten insbesondere bei hohen Temperaturen mit
deutlicher Verzögerung, ohne daß die Abklingphase nach der Behandlung signifikant verlängert wird, d.h. die MITC-Mineralisierung, die erforderlich ist, bevor mit der Wiedereinsaat begonnen
35 werden kann, erfolgt praktisch im gleichen Zeitraum wie bei den
bekannten Produkten. Dies stellt einen wesentlichen anwendungstechnischen Vorteil dar.

Die erfindungsgemäßen Pflanzenschutzmittelgranulate können noch 40 andere Wirkstoffe enthalten bzw. mit anderen Mitteln zusammen gemeinsam, gemischt oder getrennt nacheinander aufgebracht werden. Der Anteil der weiteren Wirkstoffe beträgt vorzugsweise bis zu 20, insbesondere bis zu 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht. Geeignete weitere Mittel sind dem Fachmann an sich bekannt und in 45 der Literatur beschrieben, so daß sich hier nähere Angaben erübrigen.

Beispiele

Beispiel 1 : Herstellung eines Schwefel-Schmelzsprühgranulates mit anschließender Redispergierung in Wasser

5

Schwefelpulver wurde auf eine Temperatur oberhalb von 120° C erhitzt und geschmolzen. Die Schmelze wurde mit ligninsulfonsaurem Natrium als Netzmittel und Kieselsäure als Dispergiermittel vermischt. Das Schmelzgemisch wurde mit einer Zweistoffdüse in einem

- 10 Sprühturm versprüht. Es entstand ein leicht dispergierbares Sprühgranulat (Partikeldurchmesser: 60<x<300 μm), das 0,3 Gew.-% Dispergiermittel und ca. 20 Gew.-% Netzmittel enthielt. Der Rest war Schwefel.
- Das erhaltene Schmelzsprühgranulat wurde dann anschließend in der 15 gleichen Menge an Wasser dispergiert und anschließend gemäß Beispiel 3 weiterverarbeitet.
 - Beispiel 2: Herstellung einer Schwefel-Suspension über wäßrig-mechanische Feinvermahlung in Rührwerksmühlen

20

Schwefelpulver wurde in Wasser suspendiert und Natriumligninsulfonat als Dispergiermittel zugegeben. Als Netzmittel wurde des weiteren Nonylphenol-polyethoxilat zugegeben. Die Suspension wurde auf eine pumpfähige Konzentration eingestellt; zweckmäßig 25 war eine Schwefel-Konzentration von 50 Gew.-%.

Der Ansatz wurde in einer Laborrührwerksmühle zu einer sprühfähigen Suspension vermahlen, bis eine Kornverteilung von 40 % < 2micrometer erreicht war.

30

Bezogen auf die gesamte Trockenmasse hatte der Schwefel einen Anteil von 80 Gew.-%, das Natriumligninsulfonat im Beispiel eine Konzentration von 19 Gew.-% und das Netzmittel von 1 Gew.-%. Die Zugabe eines Antischaummittels, z. B. Silikon SRE in einer Kon-35 zentration von bis zu 0,1 % unterdrückte die Schaumbildung bei der Mahlung.

Beispiel 3: Herstellung der erfindungsgemäßen Dazomet-Granulate

40 2 kg eines gemäß EP 0 618 912 hergestelltes Granulats wurde in einer Sprühwirbelschicht vorgelegt.

Auf dieses sogenannte Trägergranulat wurde dann eine 50%ige wäßrige Suspension von Schwefel binnen 20 min. aufgesprüht. Das Da-45 zomet-Granulat wurde dabei mit einer Luftmenge von 130 m³/h flui-

10

disiert. Die wäßrige Schwefel-Suspension wurde mit einem Sprühdruck von 1,5 bar aufgesprüht.

Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren wurden folgende Pro-5 ben hergestellt: Tabelle 1

	_	deren Zugammenget-
		Gew-Anteil der äußeren Hülle und deren Zusammensetzung
10	1	ohne Hülle (Vergleichsprobe)
	2	10 % eines S-Granulats gemäß Bsp. 3
	3	20 % eines S-Granulats gemäß Bsp. 3
	4	10 % eines S-Granulats gemäß Bsp. 3 + 5 % Polymer 1
15	5	5 % eines S-Granulats gemäß Bsp. 3 + 5 % Polymer 2

Bei dem in Probe eingesetzten Polymer 1 handelt es sich um eine Wachsdispersion gemäß Beispiel 1 der EP 734,205; das in Probe 5 eingesetzte Polymer 2 war ein Na-Salz eines Phenolsulfonsäure/Formaldehyd/Harnstoffkondensats.

Die MITC-Freisetzung wurde nach folgendem Verfahren bestimmt:

25 Limburgerhof) wurden mit 160 mg der Proben 1 bis 5 intensiv gemischt, mit 50 ml Wasser angefeuchtet und in ein Versuchsgefäß (Glas, Innendurchm. 100mm, Gasraum 300 ml) eingefüllt, dieses verschlossen und in einen Klimaschrank gestellt. Das Gefäß wurde mit 10 ml/min gereinigter Luft durchströmt. Diese wurde nach dem Verlassen des Gefäßes mittels einer beheizten Verbindungsleitung direkt in den Flammenionisationsdetektor (FID) eines Gaschromatographen geleitet. Das Signal des Detektors entspricht praktisch zu 100% dem org.-C-Anteil des Meßgases. Neben Methylisothiocyanat findet man allgemein beim Dazomet-Abbau praktisch keine weiteren, mit dem FID detektierbaren Verbindungen bzw. flüchtigen Gase. Die Kalibrierung erfolgte mit Hilfe eines Kalibriergases (Propan in Stickstoff) unter Berücksichtigung eines stoffspezifischen Korrekturfaktors.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der nachfolgenden Tabelle 2 dargestellt.

11

Tabelle 2

1		Probe 1	Probe 1	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4	Probe 5
5	Meß- dauer in h	Konz. MITC mg/m ³						
	0,5	110	361	550	220	110	110	220
	1	220	723	1210	660	440	165	770
10	2	303	1627	3080	1980	1870	440	2420
10	6	743	3795	803.0	4620	5060	1705	5940
	12	1320	4389	5280	3740	4070	2585	4620
	18	1678	3589	3080	2640	2640	2585	2915
	24	1859	2556	1760	1760	1650	2145	1815
15	Temp./	15	25	35	35	35	35	35

Die Ergebnisse der durchgeführten Versuche zeigen, daß in allen 20 Fällen bei 35°C durch die Umhüllung eine deutlich verzögerte MITC-Freisetzung ereicht wird. Die Freisetzungsrate entspricht etwa der des Granulats ohne Hülle bei 15°C. Vorteilhaft und überraschend, insbesondere bei Probe 4, ist, daß nach erfolgter Einarbeitung nach 6 h - dies entspricht etwa einer Anwendung in der Praxis - wieder eine höhere Freisetzungsrate erhalten wird als beim nicht umhüllten Granulat bei 15 °C. Dies ist ein wünschenswerter Effekt, da dadurch trotz verzögerter anfänglicher Freisetzung eine schnellere MITC-Abklingrate erzielt wird und somit ein früherer Wiedereinsaattermin bei Neuanpflanzungen möglich 30 ist.

Ein weiterer positiver Effekt ist, daß bei den Aufwandmengen der Dazomet-Granulate die vorzugsweise im Bereich von 1 bis 1000 kg/ha, besonders bevorzugt 10 bis 800 und insbesondere 100 bis 35 600 kg/ha Bodenfläche liegen, signifikante Mengen Schwefel in den Boden eingebracht werden, die durch Düngeeffekte langfristig dem Pflanzenwachstum zugute kommen.

Darüber hinaus ist durch den Schwefel noch eine zusätzliche 40 fungizide, nematizide oder insektizide Wirkung zu erwarten.

12

Patentansprüche

- Pflanzenschutzmittelgranulate auf der Basis des Wirkstoffs
 Tetrahydro-3,5-dimethyl-1,3,5-thadiazin-2-thion, enthaltend eine äußere Hülle mit einem Gewichtsanteil von 0,1 bis 50
 Gew.%, bezogen auf das Granulat, die zu mindestens 50 Gew.% aus Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen besteht.
- 10 2. Pflanzenschutzmittelgranulate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die äußere Hülle von Schwefel in Form eines Suspensionskonzentrats ausgegangen wird.
- 15 3. Pflanzenschutzmittelgranulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der enthaltene Wirkstoff unter Zusatz von 0,1 bis 10 mol% an Diaminoalkylenverbindungen der Formel III

R1NH-A-NHR

20

- wobei R und R^1 unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe darstellen und A für eine 1,2-Ethylen-, 1,3-Propylen- oder 1,4-Butylenbrücke steht.
- 25 4. Verfahren zur Bekämpfung von Nematoden, im Boden lebenden Insekten, keimenden Pflanzen, Bodenbakterien und Bodenpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man den Erdboden mit einer Menge von 1 bis 1000 kg/ha Bodenfläche des Pflanzenschutzmittelgranulats nach einem der Ansprüche 1 bis 3 behandelt.

30

- Verwendung der Pflanzenschutzmittelgranulate gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3 als Bodenentseuchungsmittel.
- 6. Verfahren zur Herstellung von Pflanzenschutzmittelgranulaten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Granulat des Wirkstoffs Tetrahydro-3,5-dimethyl-1,3,5-thadiazin-2-thion in einem Wirbelschichtverfahren fluidisiert und mit einer wäßrigen Suspension des Hüllmaterials beschichtet.

40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No PCT/EP 98/04095

A. CLASSIF IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/88 A01N25/26				
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classification	on and IPC			
	SEARCHED				
IPC 6					
	tion searched other than minimum documentation to the extent that suc		rched		
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	and, where practical, section to the comp			
C. DOCUM	IENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	ant passages	Relevant to claim No.		
A	WO 93 13085 A (BASF AG) 8 July 199 cited in the application see the whole document	93	1-6		
A	US 4 032 319 A (SMITH JACK LEE ET 28 June 1977 see the whole document	AL)	1-6		
A	US 5 454 851 A (ZLOTNIKOV EVGENY 3 October 1995 see column 2, line 16-52	ET AL)	1-6		
A	WO 89 03811 A (EXXON CHEMICAL PAT 5 May 1989 see the whole document	ENTS INC)	1-6		
	wither documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.		
		Λ			
"A" docum	ment defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance	"T" later document published after the into or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or ti invention	h the application but heory underlying the		
filing	or document but published on or after the international g date ment which may throw doubts on priority claim(s) or th is died to establish the publication date of another	"X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or carnot involve an inventive step when the d "Y" document of particular relevance; the	ot be considered to locument is taken alone		
*O" docur	on is death or special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, usa, exhibition or or means	cannot be considered to involve an i document is combined with one or n ments, such combination being obvi	nventive step when the nore other such docu-		
P docur	ment published prior to the international filing date but or than the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same pater	ıt family		
	ne actual completion of theinternational search	Date of mailing of the international se	earch report		
	20 October 1998	28/10/1998			
Name and	nd mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer			
	NL - 2290 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Klaver, J			

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No PCT/EP 98/04095

Patent document cited in search report		Publication date	Patent i memb		Publication date
WO 9313085	Α	08-07-1993	, , , ,	145401 T	15-12-1996
NO 3010000	• •		AU 6	563912 B	26-10-1995
			AU 32	256493 A	28-07-1993
				122257 A	08-07-1993
				074442 A,B	21-07-1993
			CN 11	144258 A	05-03-1997
				401115 A	16-11-1994
				207557 D	02-01-1997
				618912 T	09-12-1996
				618912 A	12-10-1994
				094521 T	16-01-1997
				021759 T	28-02-1997
			HU	71950 A,B	28-02-1996
				104081 A	14-05-1996
				502520 T	16-03-1995
				960267 A	30-09-1997
				246337 A	28-03-1995
			• —	172752 B	28-11-1997
			SK	58194 A	08-02-1995
				495017 A	27-02-1996
			ZA 9	209813 A	20-06-1994
US 4032319	Α	28-06-1977	NONE		
US 5454851	Α	03-10-1995	NONE		
WO 8903811	Α	05-05-1989		812689 A	23-05-1989
				318794 A	08-06-1993
				035033 A	30-08-1989
				1044025 A	25-07-1990
				8881044 A	17-06-1993
				3881044 T	07-10-1993
			DK	304089 A	21-08-1989
)357687 A	14-03-1990
				2501729 T	14-06-1990
			PT	88798 B	29-01-1993
			US 5	5435821 A	25-07-1995

INTERNATIONALER .RECHERCHENBERICHT

Inti ionales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04095

	AND OF CENETANDES		
A. KLASSIFI	ZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N43/88 A01N25/26		
11110	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,		
Nach der Inte	rnationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifika	ation und derink	
B. RECHER	CHIERTE GEBIETE		
	er Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) AO1N		
IPK 6	MOTIV		
		diagonates dio rechambierten Gebiete te	lien
Recherchiert	e aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit	diese tallet die rectiere notter dessert	
		day Satasbank and outly venuendate St	ichbearitte)
Während der	r internationalen Recherche konsuttlerte elektronische Datenbank (Name	der Dateribank und evil. Vol. vol. vo.	
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		Betr. Anspruch Nr.
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe de	r in Betracht kommenden 1 ene	Betr. Anspructi (4).
A	WO 93 13085 A (BASF AG) 8. Juli 199	93	1-6
'	in der Anmeldung erwähnt	l	
	siehe das ganze Dokument	ļ	
	US 4 032 319 A (SMITH JACK LEE ET	AL)	1-6
A	28. Juni 1977	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	
1	siehe das ganze Dokument		
Ì		41.	1-6
A	US 5 454 851 A (ZLOTNIKOV EVGENY	ET AL)	1-0
	3. Oktober 1995		
1	siehe Spalte 2, Zeile 16-52		
١.	WO 89 03811 A (EXXON CHEMICAL PATE	NTS INC)	1-6
A	5. Mai 1989		
1	siehe das ganze Dokument		
			1
Į.			1
	eitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie	
	tnehmen ere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	T Spätere Veröffentlichung, die nach de	minternationalen Anmeldedatum
PAR 1/0-24	toetiskung die den alleemeinen Stand der Technik definiert,	oder dem Prioritätsdatum veröffentlic Anmeldung nicht kollidiert, sondern n	
aber	r nicht als besonders bedeutsam anzusenen ist	Erfindung zugrundeliegenden Prinzip	s oder der ihr zugrundenegenden
) Ann	neldedatum veromentiicht worden ist	X= Veröffentlichung von besonderer Bed	DCUCUC LIBERT STEP LIBER ARROL STEP
"L" Veröf	fentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- einen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer einen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	erfinderischer Tätigkeit beruhend bei	racritet werden
	einen zu lassen, oder durch die das Vertrientaut ungsdaart einer eren im Rechercherbericht genannten Veröffentlichung belegt werden " oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie		
808	geführt)	werden, wenn die Veröffentlichung fi	in Verbindung gebracht wird und
eine	Benutzung, eine Ausstellung oder andere Machianinen dezen.	diese Verbindung für einen Fechmar a." Veröffentlichung, die Mitglied derselb	Al Listania de un ror
den	n beanspruchten Prioritatsdatum verorientach worden ist	Absendedatum des internationalen i	
Datum de	es Abschlusses der internationalen Recherche	Apsendedatum des internationalem	
1	on Olitaban 1009	28/10/1998	
	20. Oktober 1998		
Name ur	nd Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
- [Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Klaver, J	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inte males Aktenzeichen
PCT/EP 98/04095

tm Recherchenbericht angeführtes Patentdokument WO 9313085 A		Paturn der Veröffentlichung		glied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		08-07-1993	AT AU CA CN CZ DE DK EP ES GR HU JP MD NZ PL SK US ZA	145401 T 663912 B 3256493 A 2122257 A 1074442 A,B 1144258 A 9401115 A 59207557 D 618912 T 0618912 A 2094521 T 3021759 T 71950 A,B 104081 A 7502520 T 960267 A 246337 A 172752 B 58194 A 5495017 A 9209813 A	15-12-1996 26-10-1995 28-07-1993 08-07-1993 21-07-1993 05-03-1997 16-11-1994 02-01-1997 09-12-1996 12-10-1994 16-01-1997 28-02-1996 14-05-1996 16-03-1995 30-09-1997 28-03-1995 28-11-1997 08-02-1995 27-02-1996 20-06-1994
US 4032319	Α	28-06-1977	KEI	lE	
US 5454851	Α	03-10-1995	KEII	VE	
WO 8903811	A	05-05-1989	AU CA CN CN DE DE DK EP JP PT US	2812689 A 1318794 A 1035033 A 1044025 A 3881044 A 3881044 T 304089 A 0357687 A 2501729 T 88798 B 5435821 A	23-05-1989 08-06-1993 30-08-1989 25-07-1990 17-06-1993 07-10-1993 21-08-1989 14-03-1990 14-06-1990 29-01-1993 25-07-1995